

2014 年度 修士論文要旨

PbS 量子ドットを用いた太陽電池作製に関する研究

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 増尾研究室 田中 克己

近年、新たなクリーンエネルギーとして太陽光を活用するため、様々な太陽電池の研究開発が行われている。その中でも、高効率で簡便かつ安価に作製できる次世代太陽電池として、活性層にコロイド状量子ドット(CQD)を用いる量子ドット太陽電池が注目を浴びている。CQD は、①1 光子吸収により 2 つの励起子を生成可能、②材料や粒径の制御により、紫外から近赤外領域にかけて吸収帯を持つ、③溶液プロセスでデバイス作製可能、という利点がある。しかしながら、CQD 太陽電池はシリコン太陽電池を上回る 75 % の変換効率が期待されているが、現状は 8 % 程度である¹⁾。原因は、CQD を製膜した場合、表面保護基により CQD 間距離が長くなるため、キャリア移動効率が低いことにある。そこで、短い保護基に置換することで、変換効率の向上にむけた研究開発が盛んに行われている。本研究では、まず現在報告されている方法で PbS 量子ドットの合成と表面処理(保護基交換)を行い^{1,2)}、その PbS を用いて薄膜型 CQD 太陽電池(図 1)を作製し、太陽電池特性について検討した。

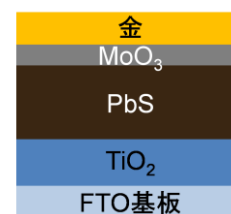


図 1 薄膜型 CQD 太陽電池の模式図

透明電極 FTO 基板のパターニング

市販の FTO 基板をテープでマスキングした後、亜鉛を塗布し、塩酸と反応させ、FTO をエッチングすることで任意の電極パターンを作製した。

ジルコニウム含有 TiO₂ 層の作製

チタニウムテトライソプロポキシド、酢酸、純水、エタノール、塩酸、およびジルコニウムエトキシドを用いて TiO₂ 前駆体溶液を調製した。前駆体溶液をスピコートし、電気炉で 550°C、5 時間焼成することにより TiO₂ 層を作製した。X 線回折測定から TiO₂ がアナターゼ型であることがわかった。ジルコニウムは TiO₂ 層の仕事関数を調整するために含有している。

PbS の合成と PbS 層の作製

PbS の合成は、酸化鉛、オレイン酸、およびヘキサメチルジシラチアンを用いて行った¹⁾。次に、合成したオレイン酸を保護基に持つ PbS(図 2a)に対し、塩化カドミウム、テトラデシルホスホン酸(TDPA)を用い、保護基をカドミウム-TDPA、および塩素に置換した(表面処理 1:図 2b)。図 3 に表面処理 1 前後の吸収・蛍光スペクトルを示す。表面処理後(灰色)では、吸

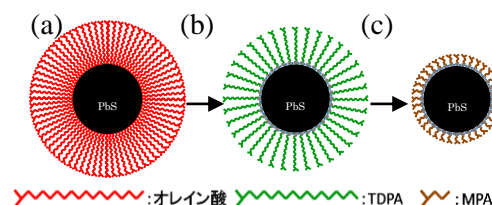


図 2 PbS 量子ドットの表面処理
(a) 表面処理前 (b) 表面処理 1 後
(c) 表面処理 2 後

収・蛍光ピークのレッドシフトが観測された。また、蛍光強度が約 2 倍に増強していた。これは、保護基の置換により、PbS の表面欠陥が減少し、安定したことに起因すると考えられる。

PbS 層の作製は、上述した PbS を TiO₂ 層の上にスピコートした後、メルカプトプロピオン酸(MPA)を用い、保護基を TDPA から MPA に置換することで行った(表面処理 2:図 2c)。表面処理 2 前後の IR スペクトルを測定すると、表面処理後では TDPA に由来する C-H ピークがほとんど観測されなかった。このことから、保護基が MPA に置換されていることが示唆された。

正孔輸送層と電極の蒸着

電子をブロックするための正孔輸送層として、PbS 層上に酸化モリブデン(MoO₃)(15 nm)を蒸着した後、陽極として金(43 nm)を蒸着した。

太陽電池特性の評価

作製した量子ドット太陽電池の特性(I-V 曲線)を図 4 に示す。I-V 曲線より、光変換効率(PCE) 0.43 %, 短絡電流密度(J_{sc}) 3.67 mA/cm², 開放電圧(V_{oc}) 0.34 V, 曲線因子(FF)34 %が得られた。文献では PCE 7.4 %, J_{sc} 21.8 mA/cm², V_{oc} 0.59 V, FF 58 %が報告されており¹⁾, 今回得られた太陽電池性能は低い値となった。

作製した太陽電池の性能が低かったことについて考察する。PCE=V_{oc}×FF×J_{sc}で表すことができる。V_{oc}は、バンドギャップエネルギーの差で決定され、用いる QD の粒径を小さくすることで改善されることが考えられる。FFは、内部抵抗と電荷再結合の影響を受ける。J_{sc}は、励起子生成効率、電荷分離効率、および電荷取り出し効率で決定される。顕微蛍光分光法を用い、蛍光寿命測定から電荷分離効率を評価したところ、蛍光寿命が装置応答関数まで短寿命化していなかったことから、作成したデバイスでは電荷分離効率が低いことが示唆された。原因として、PbS の保護基置換が不十分であり、PbS 間距離が長いため、励起子が TiO₂ 層に達していないことが考えられる。また、電荷が生成した場合も、PbS 層での正孔輸送効率が低くなるため、内部抵抗値が高くなり FF が低くなったと考えられる。さらに、図 4 の dark 曲線において、負の電圧で電流が生じていることがわかる。これはリーク電流と呼ばれ、光照射なしでも電流が生じていることを意味している。この原因として、PbS 層または MoO₃ 層の製膜が不十分であったため、通電していることが考えられる。今後、PbS の粒径、および各層の製膜条件を検討し、高効率化を図っていく。

1) H. Alexander, M. Susanna, S. Hoogland, *et al.*, *Nat.Nanotech.*,**2012**, 7, 577-582.

2) J. Tang, K. Kemp, S. Hoogland, K. Jeong, L. Levina, *et al.*, *Nat. Mater.*,**2011**,10, 765-777.

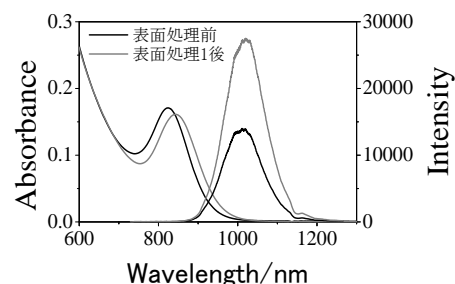


図3 表面処理1前後における PbS の吸収・蛍光スペクトル
黒:表面処理前
灰色:表面処理1後

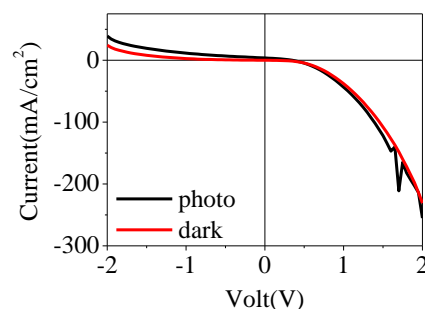


図4 太陽電池特性(I-V 曲線)